®日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-57676

⑤Int Cl.*	5/14	識別記号 PQJ	庁内整理番号 7224-4 J	•	43公開	昭和63年(1	988) 3月12日
	3/80 3/82	PFY	7224—4 J	審査請求	未請求	発明の数	1 (全9頁)

の発明の名称 防汚塗料

②特 顋 昭61-202515

②出 願 昭61(1986)8月28日

岡 広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号 中国発料株式会 明 政 仭発 者 社内 誠 広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号 中国途料株式会 @発 明 坪 井 补内 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコーン株式会社内 宏 72発 明 信 者· 斉 藤 明 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコーン株式会社内 ⑫発 明 者 栗 H 嗣 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコーン株式会社内 者 正 行 ②発 明 中 畑 他出 顖 中国资料株式会社 広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号 人 他出 顋 東芝シリコーン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号

明細自

弁理士 須山

1. 発明の名称 防汚塗料

の代 理・人

- 2. 特許請求の範囲
- (1)(A)一般式

Ŗ'

CH₂ = C − CO₂ S i R² R¹ R⁴ (式中、R¹ は水素原子またはメチル基、R²、 R³、R⁴ はそれぞれ炭素数 1~18のアルキル基、シクロアルキル基およびフェニル基からなる群より選ばれる 1価の炭化水素基で、うち少なくとも1個は炭素数 4以上の 1価の炭化水素基を示す。)で表わされる少なくとも1種の不飽和トリオルガノシリル単量体と、(メタ)アクリル系およびビニル系化合物から選ばれる少なくとも1種の有機単量体とを重合させて得られる共重合体と

- (B) 銅粉、銅合金粉および/または銅化合物と
- (C)ポリメチルシルセスキオキサン微粉末とから成ることを特徴とする防汚塗料。
- (2) R²、R²、R⁴がいずれもプチル基であ

る特許請求の範囲第1項記載の防汚塗料。

- (3) R²、R¹、R⁴のうち2個がメチル基で、 残余が炭素数 6以上のアルキル基である特許請求 の範囲第1項記載の防汚塗料。
- (4) 共重合体の単量体のうち不飽和トリオルガ ノシリル単量体の量が10~95重量%である特許請 求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項記載 の防汚塗料。
- (5)(B)成分の配合量が(A)成分 100重量 部に対し10~500 重量部である特許請求の範囲第 1項ないし第4項いずれか1項記載の防汚塗料。
- (6)(C)成分の平均粒子径が 0.1~ 100μm である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいず れか1項記載の防汚塗料。
- (7)(C)成分の配合量が(A)成分 100重量 部に対し 0.5~ 300重量部である特許請求の範囲 第1項ないし第6項いずれか1項記載の防汚塗料。
- 3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、水中構築物、船底等への水板生物の

付着を阻止するための防汚塗料に関する。

[発明の技術的背景とその問題点]

水中構築物、船底をはじめ水中で長期間使用する物品には、使用中に水棲生物が付着、繁殖して外観を損ねるばかりでなく、その機能に悪影響を与えることがある。

船底の場合においては、水棲生物の付着が船全体の表面相度の増加につながり、船速が低下するとともに燃費が増大する。またこのため、ドックでの修復期間が長くなり運航効率が著しく低下する。このほか、バクテリア類の繁殖により、水中構築物の腐敗、物性劣化が起って著しく寿命が低下する等莫大な被害を生ずる。

従来より、このような被害を回避するために使用される防汚剤としては、有機塩素系化合物、重酸化銅、有機スズ化合物等が知られている。

有機スズ化合物や亜酸化銅のような重金属を含有する生理活性物質は、特に優れた防汚効果を有し、水中構築物や胎底用の塗料に必須の成分と考えられている。例えば、米国特許第 3,167,473号

合物とを別々に包装、保存しなければならない。 このような2液型塗料は、大量の場合の混合が困 難であり実用的ではない。また最終組成物が均一 に混合されていない場合には、銅化合物の濃度の 低い部分で早期に汚損が生ずることもあった。

このため種々の安定化剤の提案がなされている (米国特許第 4,191,579号明細書)ものの、有機 スズ化合物は刺激性が強く、皮膚に触れると炎症 を起こす等、安全衛生面で問題があるのみならず、 海水中への流出による海洋汚染、奇形魚の発生、 生態濃縮による人体への蓄積性等重大な問題を抱 えていた。

このため、特表昭 60-500452号公報には、有機 スズ含有共重合体を用いることなく、防汚効果を 示す処理剤が記載されている。この防汚処理剤は、 毒物と自己研磨型ポリマーにより構成されており、 該ポリマーの単量体としてはトリス(4-メチル -2-ペントキシ)シリルアクリレートのような加水 分解性のシリル(メタ)アクリレートが記載され ている。

明細書には、有機スズ化合物を用いた防汚処理剤 のなかで「ポリマータイプ」と言われているもの が記載されている。この防汚処理剤は、共重合体 の側鎖に有機スズ含有基を有し、做アルカリ件の 海水中で加水分解されて有機スズ化合物を放出し、 防汚効果を発揮すると同時に、加水分解された共 重合体自身も水溶化して海水中に溶解してゆくた め、樹脂残査層を残すことなく、常に活性な表面 を保つことができる。またこの塗料の防汚効果を 向上させるために、亜酸化銅の併用が好ましいこ とも記載されている。また特開昭 60-231771号公 報には、含有する有機スズ化合物、亜酸化銅等の 生理活性物質の溶出性を促進させる目的で、これ に併用する有機スズ含有共重合体の単晶体の一部 として、加水分解性のシリル(メタ)アクリレー トを用いる方法が記載されている。しかしながら、 これらの亜酸化銅のような銅化合物を併用した防 汚処理剤では、重合体が数日の内にゲル化してし まうという問題があった。そこで長期の保存を必 要とする場合には、有機スズ含有共重合体と銅化

[発明の目的]

本発明は、有機スズ化合物および有機スズ含有 共重合体を含有せず、海洋の生態系に悪影響を与 えることのない、静置防汚性にも優れた防汚塗料 を提供することを目的とする。

[発明の構成]

本発明者らは、防汚塗料における自己研磨性に 注目し、有機スズ化合物および有機スズ含有共重 合体を使用しなくとも優れた防汚性を有し、しか も保存安定性の良好な塗料組成物を見出して本発明を成すに至った。

すなわち本発明の防汚塗料は、

(A)一般式

R٩

CH2 = C-CO2 SiR2R1R4 (式中、R1 は水素原子またはメチル基、R2、R3 にはそれぞれ炭素数 1~18のアルキル基、シクロアルキル基およびフェニル基からなる詳より選ばれる 1価の炭化水素基で、うち少なくとも1個は炭素数 4以上の1価の炭化水素基を示す。)で表わされる少なくとも1種の不飽和トリオルガノシリル単量体と、(メタ)アクリル系およびビニル系化合物から選ばれる少なくとも1種の有機単量体とを重合させて得られる共重合体と

- (B) 銅粉、銅合金粉および/または銅化合物と (C) ポリメチルシルセスキオキサン徴粉末と から成ることを特徴としている。
- 本発明に用いられる(A)成分の共重合体は、 本発明において特徴的な成分であり、トリオルガ

たはメチル基であり、R²、R¹、R・はそれぞれ炭素数 1~18の独立した 1価の炭化水素基で、直鎖状または分岐状のアルキル基、シクロアルキル基としては、メチル基、エチル基としては、メチル基、オクチル基、プシル基、ドデシル基、ミリアルキル基としては、アシル基等が例示され、シクロへキシル基等が例示され、シクロへキシル基等が例示され、シクロへキシルをもちいる。適度の加水分解性をもち、そのことが例であるには、R²、R・のうち少な要である。

このような不飽和トリオルガノシリル単量体としては、ジメチルプチルシリルアクリレート、ジメチルへキシルシリルアクリレート、ジメチルオクチルシリルアクリレート、ジメチルデシルシリルアクリレート、ジメチルシクロへキシルシリルアクリレート、ジメチルフェニルシリルアクリレート、メ

ノシリル基のケイ素原子に結合した有機基を選択することによって適度の加水分解性を示し、水中で徐々に加水分解して親水性を増すため、水に対して制御された溶解特性を示す。このような共重合体は、1種または2種以上の不飽和トリオルガシリル単量体と、1種または2種以上の有機単量体とを重合度50~10000程度に重合することによって得られる。

不飽和トリオルガノシリル単量体と有機単量体との構成比はとくに限定されないが、好ましくは不飽和トリオルガノシリル単量体の量が10~95重量%、さらに好ましくは20~70重量%の範囲である。不飽和トリオルガノシリル単量体の量が10重量%未満では必要な加水分解速度が得られず、充分な防汚性を発揮しない。また95重量%を越えると塗膜の物性が悪く、さらに加水分解速度が過剰となるため、短期間に溶解して防汚力が持続しない。

共重合体の一方の出発原料である不飽和トリオルガノシリル単量体において、R¹ は水素原子ま

チルジプチルシリルアクリレート、エチルジプチルシリルアクリレート、ジプチルへキシルシリルアクリレート、ジプチルフェニルシリルアクリレート、トリプチルフェニルシリルアクリレート等:およびこれらに対対により、カイン・カートが発達しているが、大力を表す。これではジメチルではジメチルシリル(メタ)をはいるが優れているが、大力に対対ができまり、一人のではなが、大力に対対ができまり、一人のではなが、大力に対対ができまり、一人のではなが、大力に対対ができまり、一人のではない。

共重合体の他方の出発原料である有機単量体は、 (メタ)アクリル系およびピニル系化合物から選 ばれるものである。(メタ)アクリル系化合物と しては、メチルアクリレート、エチルアクリレー ト、プチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、 オクチルアクリレート(以上のアルキル基は直鎖 状でも分岐状でもよい)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリルニトリル等;およびこれらに対応するメタクリル化合物が例示され、ビニル系化合物としては、酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルイソプチルエーテル、ビニルピロリドン等が例示される。

重合は、例えば有機溶剤の存在下で不飽和トリオルガノシリル単量体と有機単量体とを混合し、 重合開始剤を用いて行われる。

有機溶剤は、重合の制御と反応中のゲルの形成防止のためのものであり、ベンゼン、トルエン、キシレンのような炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸プチルのようなエステル系溶剤;メタノール、エタノールのようなアルコール系溶剤;メチルエチルケトン、メチルイソプチルケトンのようなケトン系溶剤;およびジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤

本発明に用いられる(B)成分の銅粉、銅合金粉、銅化合物は、水中構築物や船底等に付着する生物に対して生理活性を有し、その付着や増殖を防止するためのものであって、銅合金粉としては頭・ニッケル合金粉:銅化合物としては亜酸化銅、チオシアン化第1銅、オキシン銅、ナフテン酸銅等が例示される。(B)成分の量はとくに限定されるものではないが、一般の使用条件では(A)成分 100重量部に対して10~ 500重量部の範囲が好ましい。(B)成分の量が10重量部未満では節置した状態で防汚性に乏しく、また 500重量部を越えると系に配合することが困難となる。

本発明に用いられる(C)成分のポリメチルシルセスキオキサン微粉末は、(A)成分と(B)成分とを混合した際に(A)成分がゲル化することを防止するための保存安定化剤である。このようなポリメチルシルセスキオキサン微粉末は、例えばメチルトリアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物をアンモニアまたはアミン類の溶液中で加水分解・縮合させて得られる。

が例示される。

有機溶剤の量は、単量体の合計量 100重費部に対して20~1000重量部が好ましく、さらに好ましくは50~ 500重量部である。有機溶剤の量が20重量部未満では反応の制御が困難となり、また1000重量部を越えると防汚塗料を形成する際に濃縮工程が必要になる。また、重合中および保存中の加水分解を避けるために、これらの有機溶剤は水分を除去して用いたほうがよい。

重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-プチルパーベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物およびアゾビスイソプチロニトリル等のアゾ化合物が例示される。

重合開始剤の量は、単量体の合計量100 重量部 に対して 0.01 ~10重量部が一般的である。

重合条件はとくに限定されないが、窒素気流中で行うことが好ましく、また一般に重合開始剤が有機過酸化物の場合には60~ 120℃、アゾ化合物の場合には45~ 100℃の温度で行われる。

この(C)成分の平均粒子径は、 0.1~ 100 μmのものが好ましい。平均粒子径が 0.1μm未満のものは製造しにくい上、充塡しうる量に限界があり、また 100μmを越えると必要な安定化効果が得られにくい。またこのポリメチルシルセスキオキサン微粉末は、同一の形状の微粉末シリカに比べて高充塡後の比重が低く、また系の粘度上昇が少なく、流動性に富むものである。

(C)成分の量はとくに限定されないが、(A)成分 100重量部に対して 0.5~ 300重量部の範囲が好ましい。 0.5重量部未満では安定化効果が乏しく、また 300重量部を越えると系に配合することが困難となる。

本発明の防汚塗料は、前述の(A)、(B)、(C)成分に必要に応じて顕料、有機溶剤、揺変剤等を配合することによって得られる。また(B)成分の銅系防汚剤のほかに、ジメチルジチオカーパメート亜鉛、エチレンピスジチオカーパメートマンガンのようなジチオカーパメート化合物やテトラチウ

狩開昭63-57676 (5)

ラムジサルファイドのようなチウラム化合物を防 汚剤として併用することも可能である。防汚処理 の対象物が水中構築物、船底等多岐にわたるため、 配合割合はとくに限定できないが、共重合体の配 合量が 1~60重量%の範囲が好ましい。共重合体 の配合量が 1重量%未満では塗膜を形成しにくく、 また60重量%を越えると見掛粘度が上がって作業 性が低下する。

顕料としては、べんがら、チタン白、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウムのような 海水不活性顔料や酸化亜鉛、酸化カルシウムのような うな海水反応性顔料が例示され、1種でも、また 2種以上の併用でも差支えない。

有機溶剤としては、前述した共重合体を得るための重合工程で用いたものと同様なものが用いられる。

揺変剤としては、ベントナイト、酸化ポリエチ レンおよびアミド化合物が例示される。

「発明の効果」

本発明で得られる防汚塗料は、保存安定性に優

また重合後の有機溶剤の追加を行わない以外は V-1と同様にして、第1表に示す有機溶剤、単 量体および反応開始剤から、淡黄色透明の共重合 体溶液V-2~V-7を得た。

得られた共重合体溶液の粘度と因形濃度は第1表のとおりである。なお、表中の配合量を示す数字は部を表わす。(以下同じ。)

(以下余白)

れ、共重合体の加水分解による自己研磨性により、 常に新しい塗膜表面を保ち、また銅イオンを徐々 に海水中に溶出するので、長期間優れた防汚効果 を発揮する。

本発明の防汚塗料は、水中構築物、船底等の水 使生物の付着による汚染を防止するのに有効であ る。

[実施例]

以下本発明を実施例および比較例によって説明 する。なお、以下の実施例中の部は重量部を示す。

(共重合体の合成)

冷却器、撹拝器および温度計を備えた反応容器にキシレン 300部を仕込み、これにジメチルヘキシルシリルメタクリレート 120部、メチルメタクリレート 180部およびアゾピスイソプチロニトリル 2部を加え、80℃で 8時間加熱撹拌することによって重合を行った。室温に冷却後、酢酸エチル66部を追加して、淡黄色透明の共重合体溶液 V-1を得た。V-1の25℃における粘度は 480 CP、固形分濃度は44.8%であった。

		V-2	۸-3	٧-4	V-5	6- ⁄	7-7
乍	トルエン	210	9				
楚	キシレン		908	క్ల	සූ	క్ల	450
æ	計蔵エチル	210			L		
H	ツメチル ー・オクチル						
Æ	シリルメタクリフート	ഒ					
Æ	ジメチルヘキシル					L	
_	シリルアクリレート		160				
ジン	トリプチルシリル						
オリ	メタクリレート			144		165	
7.7	ツメチルフェニル						
7#	シリルメタクリレート					135	
E	ジメチルイソオクチル						
*	シリルメタクリレート						150
有印	メチルメタクリレート	72	140	156	105	135	150
22	<i>丁チルアクリレ</i> ート	18	,				
ਝ	イソブチルアクリレート				9		
ゾ	アゾピスイソブチロニトリル	1.2	2	1.5	1.8	1.5	1.5
至	粘度 (25%)、cP	200	1100	9	440	980	92
EN.	阳形分歇度 、%	29.7	44.7	49.5	44.8	49.6	39.7

7表

(ポリメチルシルセスキオキサンの合成)

温度計、退流器および撹拌機のついた 4ツロフラスコに、第2表に示す濃度および量のアンモニア水溶液を仕込み、このアンモニア水溶液中に、メチルトリメトキシシラン 200部を、撹拌しながら約40分かけて徐々に滴下した。反応温度は10℃からスタートし、滴下終了時には30℃に違途させ、次にマントルヒータで加熱して84℃で還流させ、この温度で約 1時間撹拌を続けた。冷却後してところ、第2表に示す自由流動性に優れた粉末状のポリメチルシルセスキオキサンSー1~Sか得られた。

(以下余白)

第2表

		7	
·	S-1	S-2	8-3
メチルトリメトキシ			
シラン、部	200	200	200
アンモニア 徹度、%	9	5	1
水溶液 即	002	200	002
ポリメチルシルセスキ	流動性に優れ	流動性に優れ	統動性に優れ
オキサンの状態	た做粉末	た做粉末	た做粉末
平均粒子径、µm	9	3.5	1.5

実施例1~10、比較例1~8

以上のようにして得られた共重合体溶液 V - 1 ~ V - 7、ポリメチルシルセスキオキサン微粉末 S - 1 ~ S - 3 および亜酸化銅またはチオシアン 化第1 銅を用いて、本発明による防汚塗料を第3 表に示す配合により調整した。

また本発明との比較のため、比較例1~4として、上記の共重合体溶液V-1~V-4および亜酸化銅を用いて、ポリメチルシルセスキオキサンを用いない防汚塗料を第4表に示す配合により調整した。さらに比較例5および6として、亜酸化銅、トリプチルスズメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体からなる第5表に示すアニスAおよびBを用いて、防汚塗料を第6表に示す配合により調整した。

(以下余白)

		10							49	35			0.5			5				1	13
		တ						35		22					10	5			2	-	9
		æ						સ		용				2		5	5	2		-	8
		7		•			\$			2			2			5	5		೫	-	6
		9					೫			S					5	5				-	13
	室	S				8				ຂ				5				6	೫	1	
表	煜	4				35				8			S			5	2	5		1	8
က	胀	က			ဣ							2			1	5	10			1	13
黖		7		50						೫				1			8		30	1	П
•		1	40							ຂ			1			5	15			1	8
			V-1	V-2	V-3	V-4	۸–5	0− 0	1-A	亚酸化铜	チオシアン化	第1期	ポリメチルシ S-1	ルセスキオキ S-2		べんがら	微粉末シリカ	チタン白	酸化亚鉛	ベントナイト	レン
			¥	豐	40	<u></u> ±				票	化合	110	ポリメ	ルセス	サン微粉末	くと	CHAN	74	酸化	ン く	キシレン

第4表

		2/13	比 較	例	
		1	2	3	4
共	V-1	40			
重	V-2		50		
合	V-3	· .		30	
体	V-4				35
亜面	炎化銅	 -		20	40
	vがら	5.		5	5
	分末シリカ	15	8	10	5
	アン白				5
	上亜鉛		30		
^ ;	ノトナイト	1	1	1	1
	ノレン	8		13	8

第5表

	ワニスA	ワニスB
固形分濃度、%	50	50
固形分中のスズ量、%	18.5	20
溶剤	キシレン	キシレン

第 6 表 比較 例 5 6 8 ワニスA 35 ワニスB 35 ビニル樹脂 5 亜麻仁油ポイル油 10 ロジン 10 20 塩素化パラフィン 4 亜鉛化銅 40 40 20 35 べんがら 5 5 10 5 微粉末シリカ 5 5 10 タルク 10 チタン白 5 5 酸化亜鉛 10 ベントナイト 1 1 1 メチルイソプチルケトン 15 キシレン 10 24

以上のようにして調整した各防汚塗料を用いて、 下記の要領で保存安全性、塗膜の消耗度および水 棲生物の付着性の試験を行なった。

(保存安定性)

実施例1~10および比較例1~4で調整した各防汚塗料について、製造直後、50℃で1カ月保存後および室温で1カ月保存後の、それぞれ25℃における粘度を測定した。その結果を第7表に示す。比較例試料はいずれも1カ月保存後にゲル化していた。

(以下余白)

		第 7	表	
<u> </u>		粘	度(25℃)、	сР
		初期	50°C.	室温
			1カ月保存後	1カ月保存後
実	1	1300	12000	6500
施	2	1500	7400	6200
例	3	1200	8000	7200
	4	1700	3200	2700
1	5	1800	3900	3100
i i	6	1100	5400	4800
1 :	7	900	4700	3600
1	8	2100	4000	3800
	9	1900	4100	3700
١. ١	10	1700	3100 .	3000
比	1	1200	ゲル化	ゲル化
較	2	1400	n	n .
例	3	1200	17	n
	4	1700	n n	ti .

(塗膜の消耗度)

実施例1~10および比較例5~8で得た各防 汚塗料を、それぞれ70×150×2mmの硬質塩化ビニル板に、乾燥膜厚が100μmになるようにアプリケーターで塗布し、海水中に設置した回転ドラムに取付け、周速10ノットで回転させて、1カ月 後の消耗膜厚を測定した。その結果を第8表に示す。

(以下余白)

			8	表	
		消耗膜厚			消耗膜厚
L_		μm/月			μm/月
ł	1	15	比	5	10
実	2	20	較	6	20
施	3	30	例	7	0
例	4	10		8	8
	5	10			
	6	20			
	7	35	. ,		
	8	15			
	9	15			
\bigsqcup	10	25			

(水棲生物の付着性)

実施例1~10および比較例5~8で得られた名防汚塗料を、それぞれ防錆塗料を塗布した 100×300×300 の鋼板に、乾燥膜厚が 150~ 200 μmになるように塗布して試料を作成した。これらの試料を比較例9として無処理の試料とともに広島湾宮島沖の海中に沈め、 6カ月ごとに水棲生物の付着面積を調べた。各試料の付着面積を百分率で第9表に示す。

(以下余白)

	第9表								
		浸漬期間		6)					
		6	12	18					
	1	0	- 5	10					
実	3	0	0	5					
実施例	3_	¢	5	10					
例	4	0	0	0					
	5.	0	0	0					
	_6	. 0	0	5					
	7	0	0	5					
	8	0	0	0					
	9	0	0	0 ·					
	10	0	0	5					
	5	0	0	0					
比	6	0	0	0					
比較	7	0	5	20					
例	8	0	10	20					
	9	90	100	100					

特開昭63-57676 (**9**)

各試験結果が示すように、本発明の防汚塗料は、 長期間において安定した防汚性を発揮する。

出願人

中国塗料株式会社

出願人

東芝シリコーン株式会社

代理人弁理士

須 山 佐 一

